

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ **Patentschrift**
⑯ **DE 40 20 900 C 1**

⑯ Int. Cl. 5:
C09D 11/16
// C09B 57/00, C09K
11/06, A01N 43/80,
C09D 167/00, B01F
17/00

⑯ Aktenzeichen: P 40 20 900.8-43
⑯ Anmeldetag: 30. 6. 90
⑯ Offenlegungstag: —
⑯ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 29. 8. 91

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

→ Schwan-Stabilo Schwanhäusser GmbH & Co, 8500
Nürnberg, DE

⑯ Vertreter:

Louis, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 8183
Rottach-Egern; Pöhlau, C., Dipl.-Phys., 8500
Nürnberg; Lohrentz, F., Dipl.-Ing., 8130 Starnberg;
Segeth, W., Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte, 8500
Nürnberg

⑯ Erfinder:

Horvat, Ivan, 8832 Weißenburg, DE; Kramp, Peter,
Dr., 8500 Nürnberg, DE; Onczul, Erhard, 8550
Forchheim, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 24 41 823

⑯ Markierungsflüssigkeit

⑯ Die Erfindung betrifft eine Markierungsflüssigkeit auf der Basis einer einen im alkalischen Bereich liegenden pH-Wert aufweisenden wäßrigen Lösung von Hydroxypyrentrisulfosäure. Um die Eigenschaften einer solchen Flüssigkeit in vielfacher Hinsicht zu verbessern, wird vorgeschlagen, ihr Saccharose, Lactose, Maltose und/oder von diesen Sacchariden abgeleitete Monosaccharide zuzusetzen.

DE 40 20 900 C1

1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Markierungsflüssigkeit, die Hydroxypyrentrisulfonsäure (Pyranin; C.I. solvent green 7 No. 59040) als Fluoreszenzfarbstoff bzw. Tagesleuchtfarbe im wäßrigen alkalischen Medium enthält. Eine solche Flüssigkeit ist in der DE-PS 23 15 680 beschrieben. Mit ihr können Schreibexte durch Überstreichen deutlich hervorgehoben bzw. optisch von anderen Texten abgesetzt (markiert) werden.

Die in dem vorerwähnten Patent beschriebene Flüssigkeit besitzt im Vergleich mit anderen Markierungsflüssigkeiten den Vorteil, daß der mit ihr auf einer Unterlage erzeugte Abstrich aufgrund des Tagesleuchtfarben-Charakters des Pyranins sehr farbintensiv ist und die Farbwirkung spontan nach dem Auftrag eintritt.

Bei manchen Verwendungen der bekannten Markierungsflüssigkeiten auf Pyraninbasis ergeben sich jedoch gewisse Nachteile. Wird die pyraninhaltige Flüssigkeit beispielsweise auf Durchschläge bestimmter "kohlepapierfreier" Durchschreibesätze aufgebracht, so ist ein Ausbleichen oder sogar ein vollständiges Löschen der zu markierenden Schrift zu beobachten; beim Auftragen auf thermosensitive Papiere, z. B. sog. "Fax"-Papier, ergibt sich ein "Verdunkeln" der Markierungsfläche. Solche unerwünschten Wirkungen, die mit einem Unleserlichwerden des mit der Markierungsflüssigkeit überstrichenen Schreibextes verbunden sind, können auch bei Papieren mit anderen Beschichtungen auftreten.

In der DE-PS 24 41 823 wird zur Verbesserung der Lichtbeständigkeit von als Tagesleuchtfarben wirken den Fluoreszenzfarbstoffen, auch solche die Pyranin enthalten, vorgeschlagen, den Farbstoffen bzw. den diese enthaltenden Markierungsflüssigkeiten Reduktionsmittel zuzusetzen. Dadurch wird die Lichtbeständigkeit zwar in gewissem Umfange verbessert. Jedoch werden die eingangs erwähnten Nachteile (Ausbleichen bzw. Löschen der Schrift, Schwarzen bzw. Verdunkeln der Markierungsfläche) nicht nur nicht eliminiert, sondern unter Umständen je nach Papiertyp sogar noch verstärkt.

Mit der vorliegenden Erfindung sollen die bekannten pyraninhaltigen Markierungsflüssigkeiten so weiterentwickelt werden, daß sie universell, also auch in den vorerwähnten, bisher mit Nachteilen behafteten Fällen verwendbar sind, wobei gleichzeitig auch noch die Lichtbeständigkeit der Farbabstriche verbessert werden soll.

Die erfindungsgemäße Markierungsflüssigkeit auf der Basis einer einen im alkalischen Bereich liegenden pH-Wert aufweisenden wäßrigen Lösung von Hydroxypyrentrisulfonsäure ist gekennzeichnet durch den Gehalt an Saccharose, Lactose, Maltose oder von diesen Sacchariden abgeleiteter Monosaccharide oder an Mischungen der genannten Saccharide.

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Markierungsflüssigkeit werden die Wirkungen und Vorteile erreicht, die der vorerwähnten Zielsetzung entsprechen. Durch die universelle Verwendbarkeit der erfindungsgemäßen Markierungsflüssigkeit erübrigt sich die Bereitstellung mehrerer Markierungsflüssigkeiten unterschiedlicher Zusammensetzung, wodurch Verwechslungen beim Verbraucher ausgeschlossen werden und die Voraussetzung für eine rationelle Lagerhaltung beim Händler geschaffen wird. Es ergeben sich aber auch kostenmäßige Vorteile gegenüber der Verwendung pig-menthaltiger Markierungsflüssigkeiten auf Basis einge-färbter Kunststoff-Dispersionen. Im übrigen schont der hohe Anteil an nachwachsenden Rohstoffen bei der er-

2

findungsgemäßen Markierungsflüssigkeit die natürlichen Ressourcen (Erdöl).

Für die Zwecke der Erfindung werden schon aus Kostengründen vorzugsweise die natürlich vorkommenden Formen der erwähnten Saccharide eingesetzt. Ihr Gehalt in der Markierungsflüssigkeit kann zwischen 5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 und 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit, betragen.

Zur Abstimmung der gewünschten Farbwirkung kann die Flüssigkeit noch andere Farbstoffe, vorzugsweise fluoreszierende Farbstoffe, enthalten, wobei diese wasserlöslich sein sollen.

Die Einstellung eines pH-Wertes im Bereich von 8–13 fördert den Fluoreszenzeffekt, wobei der pH-Wert vorzugsweise im engeren Bereich von 9–10 liegt. Eine Abpufferung speziell mit Trishydroxymethylaminomethan hat sich als vorteilhaft erwiesen, jedoch können durchaus auch weitere Puffersubstanzen, wie z. B. Natriumzitrat, Anwendung finden.

Damit die Haltbarkeit der Markierungsflüssigkeit nicht durch Mikrobenbefall beeinträchtigt wird, sollte ein Konservierungsmittel zugesetzt werden, z. B. ein Isothiazolinon-Derivat.

Weitere die Eigenschaften (z. B. Fließverhalten und Verlauf sowie Erhöhung der Brillanz) der Markierungsflüssigkeit verbessende bzw. modifizierende Zusätze sind oberflächenaktive Substanzen (Netzmittel) und/oder wasserlösliche Bindemittel, z. B. ölfreie Alkydharze.

Nachfolgend wird die Zusammensetzung einiger Beispiele für die erfindungsgemäße Markierungsflüssigkeit angegeben.

Beispiel 1/(GELB-Effekt)

Pyranin (Solvent green 7)	1,6%
Trishydroxymethylaminomethan	1,0%
NaOH	0,7%
Isothiazolinon-Derivat	0,2%
D-Glucose	20,0%
Wasser	76,5%

Beispiel 2/(GRÜN-Effekt)

Pyranin	1,6%
Reactive Green 21	0,35%
Trishydroxymethylaminomethan	1,0%
Na OH	0,7%
Isothiazolinon-Derivat	0,25%
Saccharose	20,00%
Wasser	76,1%

3

Beispiel 3/(ORANGE-Effekt)

Pyranin	0,8%	
Basic red 1 (10%ige Lösung)	0,5%	
Basic violet 10 (10%ige Lösung)	0,25%	5
Trishydroxymethylaminomethan	0,5%	
Natriumzitrat	4,5%	
Na ₂ CO ₃	3,5%	
ölfreies Alkydharz	13,0%	
Fructose	10,0%	10
0,1%		
Wasser	66,85%	15

4

türlich vorkommenden Formen entsprechen.

3. Markierungsflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der Markierungsflüssigkeit an den Sacchariden 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit, beträgt.

4. Markierungsflüssigkeit nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch den Gehalt an mindestens einem weiteren wasserlöslichen Farbstoff.

5. Markierungsflüssigkeit nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff fluoreszierend ist.

6. Markierungsflüssigkeit nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff Tagesleuchtfarben-Charakter hat.

7. Markierungsflüssigkeit nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit auf einen pH-Wert im Bereich von 8-13 abgepuffert ist.

8. Markierungsflüssigkeit nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Abpufferung auf einen pH-Wert von 9-10 erfolgt.

9. Markierungsflüssigkeit nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Trishydroxymethylaminomethan.

10. Markierungsflüssigkeit nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeit ein Konservierungsmittel gegen schädlichen Mikrobenbefall enthält.

11. Markierungsflüssigkeit nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Isothiazolinon-Derivat.

12. Markierungsflüssigkeit nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch den Gehalt an einem wasserlöslichen Bindemittel.

13. Markierungsflüssigkeit nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch den Gehalt an Netzmitteln.

Beispiel 4/(ORANGE-Effekt)

Pyranin	0,8%	20
Basic red 1 (10%ige Lösung)	0,5%	
Basic violet 10 (10%ige Lösung)	0,25%	
Trishydroxymethylaminomethan	0,5%	
Natriumzitrat	4,55%	25
Na ₂ CO ₃	3,5%	
ölfreies Alkydharz	13,0%	
Galactose	10,0%	
Iothiazolinon-Derivat	0,1%	30
Wasser	66,8%	

Beispiel 5/(GELB-Effekt)

Pyranin	1,7%	35
Trishydroxymethylaminomethan	1,0%	
Na OH	0,8%	
Iothiazolinon-Derivat	0,2%	
Lactose	20,0%	40
Wasser	76,5%	

Beispiel 6/(GELB-Effekt)

Pyranin	1,8%	45
Trishydroxymethylaminomethan	1,0%	
Na ₂ CO ₃	2,0%	
Iothiazolinon-Derivat	0,2%	50
Maltose	20,0%	
Wasser	74,0%	
Sek. Na-Alkansulfonat	1,0%	

55

Patentansprüche

1. Markierungsflüssigkeit auf der Basis einer einen im alkalischen Bereich liegenden pH-Wert aufweisenden wässrigen Lösung von Hydroxypyrentrisulfosäure (C.I. solvent green 7 No. 59040) dadurch gekennzeichnet, daß sie 5-50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit, an Saccharose, Lactose, Maltose, von diesen Sacchariden abgeleiteter Monosaccharide oder an Mischungen dieser Saccharide enthält.

2. Markierungsflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Saccharide den na-

